

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-58100

(43) 公開日 平成7年(1995)3月3日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/316

X 7352-4M

C 2 3 C 16/50

H 0 1 L 21/205

21/31

H 0 1 L 21/ 31

C

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-198369

(22) 出願日 平成5年(1993)8月10日

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 佐藤 伸良

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(72) 発明者 中野 正

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(72) 発明者 太田 与洋

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

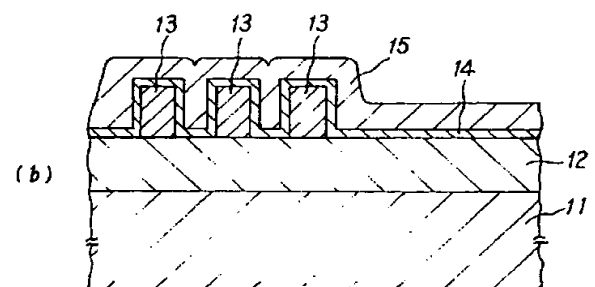
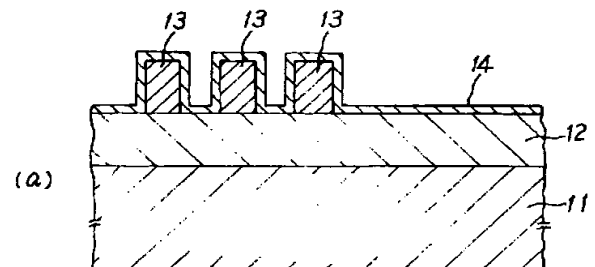
(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 優れた膜質を有すると共に、段差への埋込み性能及び平坦性に優れた半導体装置の製造方法を提供する。

【構成】 酸素/TEOSの比を2以上に設定してプラズマCVDにより第1の絶縁膜(14)を形成し、次に有機化合物を含む処理流体で下地処理した後化学気相成長により第2の絶縁膜(15)を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機シラン及び酸素を原料ガスとするプラズマCVD によって形成した絶縁膜上に、有機シランを原料ガスとする化学気相成長によって半導体装置の絶縁膜を形成するに当たり、前記プラズマCVD における酸素と有機シランとの比を 2 以上とし、プラズマCVD によって形成した絶縁膜の表面を有機化合物を含む処理流体で処理した後前記絶縁膜を化学気相成長によって形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体装置の製造方法、特に半導体基体と第 1 層金属配線との間の 1 次絶縁膜、金属配線間の層間絶縁膜およびパッシベーション膜として作用する最終絶縁膜や電界効果トランジスタのゲートのサイドウォールとして使用することができる絶縁膜を化学気相成長により形成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、VLSI デバイスの高集積化、高密度化が急速に進み、半導体加工技術はサブミクロン加工が必須のものとなってきている。サブミクロン加工が進むに伴って半導体基体表面の凹凸はますます激しくなり、アスペクト比が大きくなり、この凹凸がデバイス製造上の制約となってきている。このような問題の解決のために最も強く望まれているのが、層間絶縁膜の平坦化技術である。

【0003】このような要求を満たす層間絶縁膜の形成方法として、半導体基体上にプラズマ-TEOS CVD によって絶縁膜を形成し、この絶縁膜上にオゾン-TEOS CVD によって絶縁膜を形成する方法が知られている。この絶縁膜の形成方法では、一般的に埋込性を改善するため下地となるプラズマ-TEOS 絶縁膜の形成に際して酸素と TEOS の比が 1 以下に設定して膜形成が行なわれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】プラズマ-TEOS CVD によって絶縁膜を形成する際、酸素/TEOS の比を 1 以下とすると、酸素の分圧が小さいため形成される膜質が悪く形成される膜中に多量の水分やカーボンが残存する不都合が生じてしまう。この結果、その上に形成されるオゾン-TEOS CVD 膜の膜質も悪く、しかも下地依存性によりオゾン-TEOS 膜の埋込性及び平坦性にも難点があった。

【0005】このような欠点を解消する方法として、本願人により、下地表面を有機化合物を含む処理流体で処理した後オゾン-TEOS CVD 膜を形成する方法が提案されている。この絶縁膜の形成方法は、下地依存性を低減し埋込性を改善する上で極めて有益な効果が達成される。しかしながら、プラズマ-TEOS CVD 膜の形成において酸素の分圧が小さいと、下地表面のシラノールの吸着サイトの密度が低いいため、有機化合物処理による効果が十分

に発揮されないおそれがある。

【0006】従って、本発明の目的は、有機化合物による処理効果を一層改善し、段差間における埋込み性やボイドの発生防止を一層改善した半導体装置の製造方法を提案することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明による半導体装置の製造方法は、有機シラン及び酸素を原料ガスとするプラズマCVD によって形成した絶縁膜上に、有機シランを原料ガスとする化学気相成長によって半導体装置の絶縁膜を形成するに当たり、前記プラズマCVD における酸素と有機シランとの比を 2 以上とし、プラズマCVD によって形成した絶縁膜の表面を有機化合物を含む処理流体で処理した後前記絶縁膜を化学気相成長によって形成することを特徴とするものである。本発明においては、前記絶縁膜を、有機シランを原料として用いる化学気相成長によって形成するのが好適である。この有機シランとしては、例えば上述した TEOS、TMOS、OMCTS、HMDS、SOB、DADBS または SOP とすることができるが、他のシラン化合物を原料とすることもできる。さらに、本発明による半導体装置の製造方法においては、前記処理流体の有機化合物を、OH 基、CO 基、COC 基、CN 基、NO₂ 基および NR (R=H またはアルキル基) の内の少なくとも 1 種の官能基を有する有機化合物または複素環式化合物とするのが好適である。これらの有機化合物の内、OH 基を有するアルコール、特にエタノールまたはメタノールとするのが好適である。また、有機化合物の水溶液または有機溶媒溶液を処理流体として用いることもできる。さらに、後述する実施例のように、化学気相成長によって絶縁膜を形成する前に下地絶縁膜を形成し、この下地絶縁膜を処理流体で処理したり、ポリシリコンパターンを形成し、その表面を処理流体で処理することができる。

【0008】上述したように、下地処理を行うための有機化合物としては、脂肪族飽和一価アルコール類、脂肪族不飽和一価アルコール類、芳香族アルコール類、脂肪族飽和多価アルコール類およびその誘導体、アルデヒド、エーテル、ケトン・ケトアルコール、カルボン酸、ニトロアルカン、アミン、アシルニトリル、酸アミド、複素環式化合物が挙げられ、具体的に以下のような物質を用いることができる。

脂肪族飽和一価アルコール類(OH 基)：メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール

脂肪族不飽和一価アルコール類(OH 基)：アリルアルコール、プロパギルアルコール、2-メチル-3-ブチン-2-オール

芳香族アルコール類(OH 基) : ベンジルアルコール、フルフリルアルコール

脂肪族飽和多価アルコール類及びその誘導体(OH 基) : エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノnブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル

アルデヒド(CO 基) : ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキザール

エーテル(COC基) : ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフルフリルアルコール
ケトン・ケトアルコール(CO 基) : アセトン、2-ブタノン、ジアセトンアルコール、γブチロラクトン、炭酸プロピレン

カルボン酸(CO 基) : ギ酸、酢酸、プロピオン酸、グリコール酸、乳酸、乳酸エチル

ニトロアルカン(NO₂ 基) : ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパン、ニトロベンゼン

アミン(NR:R=H)

エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、アリルアミン、アニリン、トルイジン、エチレンジアミン、ジエチルアミン、エチレンジミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、トリnプロピルアミン、トリnブチルアミン

アシルニトリル類(CN 基) : アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ベンゾニトリル

酸アミド(NR:R=アルキル基)

ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、

複素環式化合物

ピリジン、キノリン、ピロール、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン

本発明においては、このような有機化合物の1種で下地処理するかまたは2種以上の有機化合物で同時にもしくは順次に処理することができる。

【0009】また、前記絶縁膜を化学気相成長によって形成する際の原料となる有機ケイ素化合物としては以下のようなものを用いることができる。

テトラアルコキシシラン(オルトケイ酸エステル): テトラメトキシシラン(TMOS)、テトラエトキシシラン(TEOS)、テトラnプロポキシシラン、テトライソプロポキシ

シラン、テトラnブトキシシラン

アルキルアルコキシシラン: メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリnプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリnプロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジnプロポキシシラン、ジエチルジイソプロポキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン

ポリシロキサン: テトラキス(ジメチルシロキシ)シラン

シクロシロキサン: オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)、ペンタメチルシクロテトラシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、トリメチルシクロトリシロキサン
ジシロキサン: ヘキサメチルジシロキサン(HMDS)、テトラメチルジメトキシジシロキサン、ジメチルテトラメトキシジシロキサン、ヘキサメトキシジシロキサン

アルキルシラン: モノメチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、トリエチルシラン、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン、アリルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン

シリルアミン: ジメチルトリメチルシリルアミン、ジエチルトリメチルシリルアミン

シラン窒素誘導体: アミノプロピルトリエトキシシラン、トリメチルシリルアジド、トリメチルシリルシアナイド

シラザン: ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン

ハロゲン化シランおよび誘導体: トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリnプロピルクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、クロロメチルトリメチルシラン、クロロプロピルメチルジクロロシラン、クロロプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリフロロプロピルトリクロロシラン、トリメチルシリルアイオダイド

さらに、有機ケイ素化合物としては、トリス(トリメチルシロキシ)ボラン(SOB)、トリス(トリメチルシロキシ)ホスホリル(SOP)、ジアセトキシジ-tert-ブトキシ

シラン(DADBS)なども用いることができる。本発明においては、上述した有機ケイ素化合物を単独で用いるかあるいは2以上の有機ケイ素化合物を混合して用いることができる。混合して用いる場合の混合割合は適当に定めれば良い。

【0010】また、前記表面処理としては、前記有機化合物もしくはその水溶液またはその有機溶媒溶液のスピコートによる塗布処理、または浸漬処理、あるいは前記有機化合物もしくはその水溶液またはその有機溶媒溶液の蒸気による暴露処理、スプレー処理、シャワー処理、カーテンフローコート処理などを挙げることができる。本発明の好適実施例においては、半導体装置の層間絶縁膜として作用する絶縁膜を形成するに当たり、下地としてプラズマCVD TEOS NSG膜を形成し、その表面をスピコートによるエタノール処理を行った後に、TEOSを原料ガスとする常圧オゾンCVD法によってAP₀₃-TEOS CVD NSG膜を形成する。

【0011】

【作用】プラズマCVDによる下地絶縁膜を形成する際、酸素/TEOSの比を種々の値に設定して実験及び検討を行った結果、その比を2以上に設定した場合形成される膜質が一層改善され良好な結果が得られた。すなわち、酸素/TEOSの比を2未満に設定すると、プラズマTEOS CVD膜の膜質が悪く、しかも炭化物及び水が含有され素子特性も悪いものとなってしまった。

【0012】さらに、酸素/TEOSの比を2以上の大きな値に設定すると、形成されるプラズマTEOS CVD膜の表面にシラノールが高密度に形成されるため、その後行なわれる有機化合物処理において有機溶剤分子が良好に吸着され、ほとんどのシラノールがSi-O-Rに変換される。このアルキル化されたシラノールは、オゾン-TEOS常圧CVDの際に下地膜の表面性状を平滑にし、膜質を改善し埋込性を著しく向上させる。従って、プラズマCVDによる下地絶縁膜の形成に際し酸素/TEOS比を2以上に設定すると共に、下地絶縁膜に有機化合物処理してから化学気相成長により絶縁膜を形成することにより表面性状及び膜質に優れると共に埋込性にも優れ、ボイドの発生が防止された絶縁膜を形成することができる。

【0013】また、プラズマ処理に用いるプラズマ源として、RF又はマイクロ波のプラズマ源を用いることができ、プラズマ生成用のガスとしてアンモニア、窒素、水素、酸素など、又はこれらの混合ガスを用いることができる。特に、アンモニアのプラズマは極めて有効である。

【0014】

【実施例】以下、図面を参照して本発明の実施例および比較例について説明する。図1(a)及び(b)は本発明による半導体装置の製造方法の一連の工程におけるシリコン基板を示す断面図である。本例では、第1配線上に絶縁膜を形成する例について説明する。図1(a)に示すよ

うにシリコン基板11上に膜厚が6000ÅのBPSG膜12を形成し、さらにその上に高さ1μmのアルミ配線13をライン巾0.5μm、スペース巾0.5μmで形成し、このBPSG膜およびアルミ配線の上にプラズマTEOS CVD NSG膜14を3000Åの厚さに形成した。このプラズマTEOS CVD NSG膜14の成膜条件としては、成膜温度を400℃、成膜圧力を2.2Torrとし、TEOSを200sccmの割合で供給し、酸素ガスを4000sccmの割合で供給し、RFパワーとしては400KHz、500Wと13.56MHz、500Wの合計1KWを使用し、成膜時間を20秒とした。このプラズマTEOS CVD NSG膜14の膜厚はアルミ配線13上で3000Åであるが、その側壁には1000~1500Å程度形成される。

【0015】次に、このシリコン基体の下地表面をエタノール処理した。本例のエタノール処理においては、シリコン基板をスピコートに載せ、2000rpmで回転させながら5cc/minの流量でエチルアルコールを3秒間塗布した後、2000rpmで10秒乾燥させた。次に、シリコンウエファを示す反応チャンバ内に搬入し、常圧CVD法により以下の成膜条件でオゾン-TEOS CVD NSG膜15を6000Åの膜厚に形成した。なお、この明細書では、ガス流量は0℃、1気圧の標準状態での流量を示すものである。

【0016】

成膜温度	413℃
成膜圧力	大気圧
ガスバブラへの窒素ガス流量	1.7SLM
恒温槽温度	65℃
オゾン発生装置への酸素流量	7.5SLM
オゾン濃度	120gNm ⁻³
キャリアN ₂ ガス流量	18SLM

【0017】このようにして形成したオゾン-TEOS CVD NSG膜15はアルミ配線13間の狭いスペースを滑らかに埋め、良好なステップカバレッジを有している。

【0018】本発明は上述した実施例だけに限定されず種々の変形が可能である。例えば、上述した実施例では、アルミ配線上にTEOS CVD NSG膜を形成する例について説明したが、有機シランCVD膜を層間絶縁膜として形成する場合にも本発明を適用することができ、さらに最終パッシベーション膜の形成及びFETのゲート電極等の側面にサイドウォール膜を形成する際にも適用することができ、さらにポリシリコン多層配線を形成する際にも適用することができる。

【0019】さらに、導電性配線の構成する金属は上述した実施例にのみ限定されるものではなく、例えばAl、Cu、Mo、W、Ti、TiN、TiW又はそれらの合金を用いることもできる。

【0020】さらに、上述した実施例は、エタノール処理を施した後にオゾン-TEOS CVD NSG膜を形成するようにしたが、反応チャンバに供給するオゾンとTEOSの混合ガスにTMOP(trimethylphosphate)およびTMB(trimethylborate)などの燐およびホウ素のアルコキシドガスをド

ーバントとして加えることによってオゾン-TEOS CVDPSG膜やBPSG膜を形成することもできる。さらに、有機シラン原料化合物としてはTEOSだけでなく、上述したTMO S、OMCTS、HMDS、SOB、DADBS、SOPなどを用いることもできる。

【0021】

【発明の効果】 上述したように、本発明によれば、酸素/TEOSの比を2以上に設定して下地絶縁膜を形成し、下地表面に有機化合物を含む処理流体で処理し、次に有機シランを用いて化学気相成長により絶縁膜を形成しているから、プラズマ-TEOS絶縁膜を膜質を一層向上させることができると共に、有機化合物処理の効果を一層向上

させることができ、この結果膜質、埋込性及び平坦性に一層優れた絶縁膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による半導体装置の製造方法の一連の行程を示す断面図である。

【符号の説明】

- 11 シリコン基板
- 12 BPSG膜
- 13 アルミ配線
- 10 14 プラズマ-TEOS CVD NSG膜
- 15 オゾン-TEOS CVD NSG膜

【図1】

